# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

#### (19)日本国特許庁 (JP)

### (12) 公開特許公報(A)

#### (11)特許出願公開番号

### 特開平8-267679

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	<b>庁内整理番号</b>	FΙ	•				技術表示簡所
B32B	27/32			В 3 2	2 B	27/32	•	Е	
B 2 9 C	47/06		9349-4F			47/06		_	
	61/06		7639-4F			61/06			
// C08L	-	LCD		C 0 8	RT.	23/06		LCD	
B29K	-					20,00		202	
			審査請求	未請求	k簡	マダス で で で で で で で で で で で で で で で で で で で	FD	(全 7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特顏平7-93180		(71)	出魔人	ل 000142	252		
						株式会	社興人		
(22)出顧日		平成7年(1995)3月28日				東京都	港区新	廣1丁目1番	1号
				(72)発明者 守田 <u>修一</u>					
			(72)発明者 磯崎 秀生						
						熊本県	八代市	横手新町7-1	18
				(72) 5	発明	皆 堀田	文夫		
		•						高植本町1460	<b>- 1</b>
				(72) §	発明者	哲 末岡	孝治		
				ļ		熊本県	八代市	興国町1-3	
				(72) 5	発明:	野 大山			
								興国町1-3	

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン系熱収縮性共押出フィルム

#### (57)【要約】

【目的】 耐衝撃性を有し、且つ高速包装に適した引張 弾性率の高いポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを 提供する。

【構成】 d=0.900~0.930g/cm³、MI=0.3~5.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(A)50~90重量%とエチレンと環状オレフィンとの共重合体からなるエチレンー環状オレフィンランダム共重合体でありTg≥50℃である環状オレフィン系樹脂(B)10~50重量%からなる中間層と、d=0.900~0.930g/cm³、MI=0.5~3.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(C)を主成分とする組成物からなる最内層及び最外層とからなる共押出フィルムを二軸延伸することにより、引張弾性率4000kg/cm²以上、衝撃強度6kg・cm以上のフィルムが得られる。更に線量1~10Mradの電子線架橋を行うことで、耐熱性、包装仕上りの良好なものとなる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度が0.900~0.930g/cm³、メルトインデックスが0.3~5.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(A)50~90重量%と、エチレンと環状オレフィンとの共重合体からなるエチレンー環状オレフィンランダム共重合体であり、ガラス転移温度が50℃以上である環状オレフィン系樹脂(B)10~50重量%からなる層を含み、密度が0.900~0.930g/cm³、メルトインデックスが0.5~3.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(C)を主成分とする組成物からなる層を最内層及び最外層とする、引張弾性率が4000kg/cm²以上である、ポリエチレン系熱収縮性共押出フィルム。

【請求項2】 請求項1配載のポリエチレン系熱収縮性 共押出フィルムを、1~10Mradの線量で電子線架 橋したポリエチレン系熱収縮性共押出フィルム。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はポリエチレン系熱収縮性 共押出フィルムに関し、より群しくは、高速包装機械適 20 性に優れたポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムに関 する。

#### [0002]

【従来の技術】従来、熱収縮性包装材料としてポリ塩化ビニル系フィルム、ポリエチレン系フィルム、ポリプロピレン系フィルム等が知られているが、低価格、使用後の廃棄処理の容易さなどの点でポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系熱収縮性フィルムが好んで用いられている。中でも、ポリエチレン系熱収縮性フィルムは、耐衝撃性、ヒートシール強度が優れていること 30等の点で注目され、多くの分野での利用が期待されている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ボリエチレン系熱収縮性フィルムを包装材料として自動包装機で包装する場合、包装スピードが著しく高速化している近年では、従来発生しなかった走行トラブルやカットピッチのズレによるヒートシールトラブルが発生することがある。高速包装機械適性は、フィルムの腰の大小と関係のけられ、フィルムの腰は、そのフィルムの引張弾性率を指標として表される。高速包装時の走行トラブルやカットピッチのズレは、包装材料フィルムの腰が弱い、つまり包装材料フィルムの引張弾性率が低いために発生すると考えられる。したがって、ポリエチレン系熱収縮性フィルムの優れた耐衝撃性を有し、且つ高速包装に適した引張弾性率の高い包装材料の供給が求められている。

【0004】一方、特関平2-196832号及び特開 平5-262899号公報には、環状オレフィン系樹脂 を用いた熱収縮性フィルムが開示されている。しかし、 特別平2-196832号公報に記載されている熱収縮性フィルムは、高い弾性率を示すものの、耐衝撃性の点ではポリエチレン系熱収縮性フィルムに極めて劣るものであり、特別平5-262899号公報に記載されている熱収縮性フィルムは、環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が30℃以下であるがために、高い引張弾性率は得られず、高速包装機械適性に劣るものである。

2

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の欠点 を解消した熱収縮性フィルムを求めて鋭意検討した結 果、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、密 度が0.900~0.930g/cm<sup>3</sup>、メルトインデ ックスが0.3~5.0g/10分の直鎖状低密度ポリ エチレン(A) 50~90重量%と、エチレンと環状オ レフィンとの共重合体からなるエチレン-環状オレフィ ンランダム共重合体であり、ガラス転移温度が50℃以 上である環状オレフィン系樹脂 (B) 10~50重量% からなる層を含み、密度が0.900~0.930g/ cm<sup>3</sup> 、メルトインデックスが0、5~3、0g/10 分の直鎖状低密度ポリエチレン(C)を主成分とする組 成物からなる層を最内層及び最外層とする、引張弾性率 が4000kg/cm³以上である、ポリエチレン系熱 収縮性共押出フィルム、及び該フィルムを、1~10M radの線量で電子線架橋したポリエチレン系熱収縮性 共押出フィルムを提供するものである。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に 使用される直鎖状低密度ポリエチレン (A) は、25℃ における密度が0.900~0.930g/cm<sup>3</sup> で、 メルトインデックスが0.3~5.0g/10分の特性 値を有するものが用いられ、より好ましくは密度が 0. 910~0. 925g/cm³、メルトインデックスが 0. 5~3. 0g/10分の特性値を有するものが用い られる。密度が0.900g/cm3 未費のものは、引 張弾性率が低下するため好ましくなく、0.930g/ cm³ を越えると低温収縮性が不十分であるため好まし くない。また、メルトインデックスが0.3g/10分 未満のものは、溶融押出時のモーター負荷が増大するた め好ましくなく、5.0g/10分を越えると延伸工程 での安定性が悪くなるため好ましくない。また、直鎖状 低密度ポリエチレンのエチレンと共重合される α-オレ フィンとしては、プテン-1、ペンテン-1、ヘキセン -1、ヘプテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテ ン-1から成る群から選ばれた1種又は2種以上である ことが好ましい。

【0007】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂 (B)は、エチレンと環状オレフィンとの共重合体からなるエチレンー環状オレフィンランダム共重合体であり、ガラス転移温度が50℃以上、好ましくは70℃以上であるものが用いられる。ガラス転移温度が50℃未 50 満であると、高い引張弾性率が得られないため好ましく ない。

【0008】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂 (B) は、通常、エチレンから誘導される構成単位を5 2~90モル%、好ましくは55~80モル%の量で、 環状オレフィンから誘導される構成単位を10~48モ ル%、好ましくは20~45モル%の量で含有してい る、公知のものが使用できる。用いられる環状オレフィ ンとしては、例えば、ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘 導体、テトラシクロ[4.4.0.12.6.17.10]-3-ドデセン誘 導体、ヘキサシクロ[6.6.1.13.5.110.18.02.7.09.14] - 10 4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1 2.8. 14.7.111.18.118.16.08.8.013.17]-5-ドコセン誘導体、 ペンタシクロ[6.6.1.13.6.02.7.09.14]-4-ヘキサデセン 誘導体、ヘプタシクロ -5-エイコセン誘導体、ヘプタシ クロ ~5~ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1 2.5] -3-デセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.12.6] -3-ウ ンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.18.5.02.7. 09.13]-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデ カジエン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.12.5,19.12.0 8.18]-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ[8.7.0.1. 3.6.110.17.112.15.02.7.011.16] -4-エイコセン誘導 体、ノナシクロ[10.9.1.14.7.118.20.115.18.08.8.0 2.10.012.21.014.18] -5-ペンタコセン誘導体、ペンタ シクロ[8.4.0.12.8.19.12.08.18] -3-ヘキサデセン誘導 体、ペンタシクロ[8.8.0.14.7.111.18.118.15.08.8.0 12.17]-5-ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ[10.10.1. 15.8.114.21.115.19.02.11.04.9.018.22.015.20] -5-キサコセン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒド ロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a -ヘキサヒドロアントラセン誘導体、シクロペンタジエン 30 - アセナフチレン付加物等を例示することができる。 環 状オレフィン系樹脂は、例えば、特開昭60-1687 08号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭 61-115912号公報、特開昭61-115916 号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61 -272216号公報、特開昭62-252406号公 報、特開昭62-252407号公報などに記載されて いる方法で製造することができる。

【0009】本発明において中間層の一方の成分として 用いられる直鎖状低密度ポリエチレン(A)の混合量 は、50~90重量%、好ましくは55~85重量%、 更に好ましくは60~80重量%であり、もう一方の成 分として用いられる環状オレフィン系樹脂 (B) の混合 量は、50~10重量%、好ましくは45~15 重量 %、更に好ましくは40~20重量%である。直鎖状低 密度ポリエチレン(A)の混合量が50重量%未満で は、透明性、光沢性及び耐衝撃性が低下するため好まし くなく、90重量%を超えると引張弾性率が低下するた め好ましくない。

たさない範囲で、他の樹脂、例えば高圧法ポリエチレ ン、エチレンー酢酸ピニル共重合体、アイオノマー、プ ロピレンープテン共重合体等を混合して使用することが

【0011】本発明において、中間層は必ずしも1層で ある必要はなく、必要に応じて2層以上にすること、例 えば、ガスパリアー性を向上する目的で、ガスパリアー 性の高い樹脂からなる層を、もう1層中間層とすること ができる。中間層の厚みは全体の30%以上である必要 があり、30%未満であると、目的とする高い引張弾性 率が得られない。

【0012】本発明の最内層及び最外層に用いられる直 鎖状低密度ポリエチレン (C) は、密度が0.900~ 0. 930g/cm³、メルトインデックスが0. 5~ 3. 0g/10分の特性値を有するものが用いられ、よ り好ましくは密度が0.910~0.925g/cm 3 、メルトインデックスが0.8~2.0g/10分の 特性値を有するものが用いられる。密度が 0.900g /cm3 未満のものは、スペリ性が低下するため好まし くなく、0.930g/cm3を越えると透明性及び光 沢性が低下するため好ましくない。また、メルトインデ ックスが0.5g/10分未満のものは透明性及び光沢 性が低下するため好ましくなく、3.0g/10分を越 えるとヒートシール強度が低下するため好ましくない。 なお、直鎖状低密度ポリエチレン(C)は、中間層に用 いる直鎖状低密度ポリエチレン(A)と同一のものであ っても構わない。

【0013】また、直鎖状低密度ポリエチレン (C) か ら成る最内層及び最外層の厚みは、それぞれ少なくとも 1 μm以上であり、更には2 μm以上であることが好ま しい。最内層及び最外層の厚みが1μm未満であると、 透明性、光沢性およびヒートシール強度が低下するため 好ましくない。

【0014】また、最内層及び最外層には本発明の目的 に支障をきたさない範囲で、例えばエチレン一酢酸ビニ ル共重合体、エチレンーαーオレフィン共重合体、プロ ピレンープテン共重合体、アイオノマー、ポリプテン等 が使用できる。その他、希望により滑剤、ブロッキング 防止剤、帯電防止剤、防暴剤等の添加剤が、それぞれの 有効な作用を具備させる目的で適宜使用することがで き、特に最内層及び最外層に添加した場合、有効であ

【0015】本発明では、更に、1~10Mrad、好 ましくは3~7Mradの線量で電子線架橋したポリエ チレン系熱収縮性共押出フィルムが提供される。線量が 1Mrad未満であると、耐熱性の向上が得られないた め好ましくなく、10Mradを越えると、ヒートシー ル性が低下するため好ましくない。このような条件で架 橘されたポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムは、耐 【0010】また、中間層には本発明の目的に支障をき 50 熱性が向上するために、収縮包装時の収縮トンネル温度

を高く数定することができ、綺麗な包装仕上がりが得られる。従って、例えば、化粧品のボトル等、複雑な形状の包装体を美麗に収縮包装せしめる場合に好適である。

【0016】次に本発明のフィルムの製造方法を示す。 前配の樹脂を用いて本発明の延伸フィルムを製造する方 法は、公知の方法で行うことができるが、以下、3層積 層環状製膜延伸の場合を例にあげ、具体的に説明する。 まず、前配の直鎖状低密度ポリエチレン(A)と環状オ レフィン系樹脂(B)から成る 混合組成物を中間層、 直鎖状低密度ポリエチレン(C)を最内層及び最外層と 10 なるように、3台の押出機によりそれぞれ溶融混練し、 3層環状ダイより環状に共押出し、延伸することなく一 旦急冷固化してチューブ状未延伸フィルムを作製する。

【0017】得られたチュープ状未延伸フィルムを例えば図1で示すようなチュープラー延伸装置に供給し、高度の配向可能な温度範囲、例えば中間層樹脂の融点以下10℃、好ましくは融点以下15度よりも低い温度でチュープ内部にガス圧を適用して酵子延伸により同時二軸配向を起こさせる。延伸倍率は必ずしも縦横同一でなくともよいが、優れた強度、収縮率等の物性を得るために20は縦横何れの方向にも2倍以上、好ましくは2.5倍以上、更に好ましくは3倍以上に延伸するのが好適である。延伸装置から取り出したフィルムは、希望によりアニーリングすることができ、このアニーリングにより保存中の自然収縮を抑制することができる。

【0018】架橋方法としては、チューブ状未延伸フィルムを作製したのち、電子線照射装置にて、チューブの両面から1~10Mradの線量で電子線を照射する。その後、上記と同様の方法にてチューブ延伸を行い、架橋されたポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを得る30ことができる。

[0019]

【図1】

[0020]

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例の中で示した各物性制定は以下の方法によった。

**Φ**ヘイズ

JIS-K6714により測定した。

②グロス (60°)

JIS-28741により測定した。

③引張弹性率

JIS-K7127により規定した。

①衡擊強度

JIS-P8134により測定した。

#### 5高速包装機械適性

トキワ工業(株)軽自動包装機(型式PW-R2、ピロー包装機)にて、カップラーメンを150ヶ/分(約36m/分)のスピードで包装し、包装状態を観察した。

【0021】実施例1

密度が0.920g/cm³、メルトインデックスが 1. 0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンを内層及 び外層とし、内層及び外層と同一の直鎖状低密度ポリエ チレン85重量%とガラス転移点が80℃の環状オレフ ィン共重合体(三井石油化学株式会社製、APL650 9) 15 重量%の混合組成物を中間層として、3台の押 出機でそれぞれ170℃~240℃にて溶融組練し、各 層の厚み比が、内層:中間層:外層=1:5:1になる ように各押出機の押出量を設定し、240℃に保った3 層環状ダイスより下向きに共押出した。形成された3層 構成チューブを、内側は冷却水が循環している円筋状冷 却マンドレルの外表面を掴動させながら、外側は水槽を 通すことにより冷却して引き取り、直径75mm、厚さ 320 μmの未延伸フィルムを得た。このチュープ状未 延伸フィルムを図1に示したチュープラー二軸延伸装置 に導き、90~110℃で縦横それぞれ4倍に延伸し、 厚みが約20μmのポリエチレン系熱収縮性共押出フィ ルムを得た。次いで、この延伸フィルムをチュープアニ ーリング装置にて75℃の熱風で10秒間処理した後、 室温に冷却し、折り畳んで巻き取った。延伸中の安定性 は良好で、延伸点の上下動や延伸チューブの揺動もな く、またネッキングなどの不均一延伸状態も観察されな かった。得られた延伸フィルムは表1に示すように透明 性、光沢性に優れ、且つ、高い引張弾性率及び衝撃強度 を有しており、ピロー包装機による包装評価でも、走行 トラブル、ヒートシールトラブルも無く、良好な高速包 装機械適性を有するものであった。

6

【0022】実施例2

実施例1における中間層の混合比を直鎖状低密度ポリエチレン:55里量%と環状オレフィン共重合体:45里量%に変更した他は、実施例1と同一の原料処方および方法にてポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、表1に示すように透明性、光沢性に優れ、且つ、高い引張弾性率及び衝撃強度を有しており、ピロー包装機による包装評価でも、走行トラブル、ヒートシールトラブルも無く、良好な高速包装機械適性を有するものであった。

【0023】実施例3

40 密度が0.920g/cm³、メルトインデックスが
1.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンを内層及び外層とし、密度が0.916g/cm³、メルトインデックスが1.2g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン70重量%とガラス転移点が80℃の環状オレフィン共重合体(三井石油化学株式会社製)30重量%の混合組成物を中間層として、実施例1と同一の方法にてポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、表1に示すように透明性、光沢性に優れ、且つ、高い引張弾性率及び衝撃強度を有してお
50 り、ピロー包装機による包装評価でも、走行トラブル、

ヒートシールトラブルも無く、良好な高速包装機械<u>適性</u> を有するものであった。

#### 【0024】実施例4

実施例3で得られた厚さ320μmの未延伸フィルムを電子線照射装置(日新ハイボルテージ社製)を用い、線量5Mradにて架橋処理を行った。次いで、このチューブ状未延伸フィルムを実施例1と同一の方法にて、ポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、表1に示すように透明性、光沢性に優れ、且つ、高い引張弾性率及び衝撃強度を有しており、ピロー包装機による包装評価でも、走行トラブル、ヒートシールトラブルも無く、良好な高速包装機械適性を有するものであった。また、架橋処理による耐熱性向上のため、収縮トンネルの温度設定を高くしても、フィルムがヤケド(溶融による白化あるいはヤブレ)しにくく、美麗な包装仕上がりが得られるものであった。

#### [0025] 比較例1

表1に示すように、密度が0.920g/cm³、メルトインデックスが1.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンを内層及び外層とし、内層及び外層と同一の直 20 鎖状低密度ポリエチレン:100重量%を中間層として、実施例1と同一の方法にてポリエチレン系熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、

表1に示すように優れた透明性、光沢性、衝撃強度を有しており、ピロー包装機による包装評価でも、包装スピードが50ヶ/分(約12m/分)では、良好な包装機械適性を有するものであったが、包装スピードを150ヶ/分(約36m/分)まで上げると、引張弾性率が低いために、フィルムの蛇行による走行トラブルや、カットピッチのズレによるヒートシールトラブルが頻発し

#### 【0026】比較例2

・密度が0.920g/cm³、メルトインデックスが1.0g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンを表面層とし、表面層と同一の直鎖状低密度ポリエチレン40重量%とガラス転移点が80℃の環状オレフィン共重合体(三井石油化学株式会社製)60重量%の混合組成物を中間層として、実施例1と同一の方法にて熱収縮性共押出フィルムを作製した。得られた延伸フィルムは、表1に示すように引張弾性率が高く、ピロー包装機による包装評価でも良好な包装機械適性を有していたが、透明性、光沢性に劣り、且つ衝撃強度が著しく劣るものであった。

[0027]

【表1】

注:中間層 B の樹脂 … 環状オレフィン共革合体

7.9

C

6.3

0

#### [0028]

【発明の効果】最内層及び最外層が直鎖状低密度ポリエ 30 チレン系樹脂、中間層が特定割合の直鎖状低密度ポリエ チレン系樹脂及び環状オレフィン系樹脂からなる本発明 のフィルムは、従来のポリエチレン系熱収縮性フィルム に比べ、高い引張弾性率を有しており、高速自動包装機での包装でも、走行トラブルやカットピッチのズレによるヒートシールトラブル等もない高速包装機械適性に優れた包装材料である。更に、電子線架橋したフィルム は、耐熱性が向上するため、特に複雑な形状の包装体を 美麗に収縮包装する場合に好適である。

(kg/cm²)

複字数度 (kg·cm)

高速包装機械避性

#### 【図面の簡単な説明】

7.5

0

8. 0

×

【図1】実施例で用いたチューブラー二軸延伸装置の概略断面図である。

4.7

0

#### 【符号の説明】

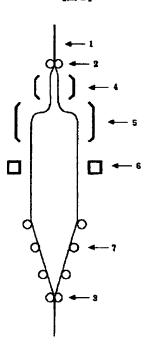
TD 4400 7700 5800 5400 2700 8500

7.3

0

- 1 未延伸フィルム
- 2 低速ニップロール
- 3 高速ニップロール
- 4 余熟器
- 5 主熱器
- 6 冷却エアーリング
- 7 折り畳みロール群





フロントページの続き

B 2 9 K 105:02 B 2 9 L 9:00

(51) Int. Cl. 6

識別配号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所